

DERWENT-ACC-NO: 1995-141652

DERWENT-WEEK: 200341

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Coating compsn. suitable for synthetic and  
artificial leathers - prepd. from poly:tetra:methylene  
carbonate, diol and organic di:isocyanate

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI KASEI KOGYO KK[ASAH]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0183972 (July 26, 1993) , 1992JP-0258748  
(September 29,  
1992) , 1993JP-0183970 (July 26, 1993) , 1993JP-0183971 (July 26,  
1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 07041731 A	February 10, 1995	N/A
011 C09D 175/04		
TW 272980 A	March 21, 1996	N/A
000 C08G 018/44		
JP 3281126 B2	May 13, 2002	N/A
011 C09D 175/04		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 07041731A	N/A	1993JP-0183972
July 26, 1993		
TW 272980A	N/A	1993TW-0108313
October 7, 1993		
JP 3281126B2	N/A	1993JP-0183972
July 26, 1993		
JP 3281126B2	Previous Publ.	JP 7041731
N/A		

INT-CL (IPC): A61L027/00, C08G018/44 , C09D175/04 , D06M015/564 ,  
D06N003/14

RELATED-ACC-NO: 1994-135526, 1995-118732 , 1995-118733

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07041731A

BASIC-ABSTRACT:

The coating compsn. comprises (A) a prepolymer which is obtd. by reaction of polytetramethylene carbonate, diol and an organic diisocyanate(s) in an organic solvent inert to isocyanate and comprises unit formula (I) and (B) a chain extender having two active hydrogens capable of reacting with isocyanate in (A), wherein  $n = 1 - 50$ ;  $X = -((CH_2)_4-OC(O)O)_m-(CH_2)_4-$  ( $m = 3 - 40$ ); and  $Y =$  organic diisocyanate residue. A synthetic leather is prepd. by applying the coating compsn. to a base material such as natural and synthetic fibre woven and knitted fabrics. An artificial leather is prepd. by impregnating a base cloth with the coating compsn. (A):(B) molar ratio is more than 1. The prepolymer is prepd. by use of a terminator having one active hydrogen capable of reacting with isocyanate and has a molecular wt. of 30000 - 200000, pref. 40000 - 100000 and a gel content of lower than 5, pref. substantially 0%. (B) includes diamines and water.

ADVANTAGE - The coating compsn. forms a film with good resistance to oleic acid, alcohol and hydrolysis and produces synthetic and artificial leather having no tackiness and good hand touch.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: COATING COMPOSITION SUIT SYNTHETIC ARTIFICIAL LEATHER PREPARATION

POLY TETRA METHYLENE CARBONATE DIOL ORGANIC DI ISOCYANATE

DERWENT-CLASS: A25 A82 F08 G02 G03 P34

CPI-CODES: A05-G02; A12-B02A; F04-B01A;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; G1854\*R G1843 D01 F73 ; D11 D10 D50 D63 D85 F44 ; G1025\*R  
G0997 D01 F28 F26 ; G1672\*R G1649 D01 F09 F07 ; R01740 D00 F20 H\*  
O\* 6A ; H0259 ; L9999 L2664 L2506 ; H0033 H0011 ; L9999 L2620  
L2506

; S9999 S1309\*R ; P0942 P0931 P1592 P0839 H0260 H0011 H0044 F44  
F77 D01 D63 ; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63  
Polymer Index [1.2]  
017 ; B9999 B4580 B4568 ; B9999 B4706\*R B4568 ; B9999 B4035 B3930  
B3838 B3747 ; B9999 B5323 B5298 B5276 ; Q9999 Q7114\*R ; Q9999  
Q9121  
; N9999 N7147 N7034 N7023 ; K9518 K9483 ; K9687 K9676 ; K9712  
K9676  
; B9999 B5094 B4977 B4740 ; ND01 ; ND04  
Polymer Index [1.3]  
017 ; C999 C204  
Polymer Index [2.1]  
017 ; P0000 ; S9999 S1070\*R ; S9999 S1172 S1161 S1070 ; S9999  
S1194  
S1161 S1070  
Polymer Index [2.2]  
017 ; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276 ; K9574 K9483 ; Q9999 Q9121

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-065342

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1995-111321

(19) 日本国特許庁 (J.P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-41731

(43) 公開日 平成7年(1995)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 175/04	PHV			
A 6 1 L 27/00		7252-4C		
D 0 6 M 15/564				
D 0 6 N 3/14	1 0 1	8016-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-183972

(22) 出願日 平成5年(1993)7月26日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 小山 正興

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 森 幹芳

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

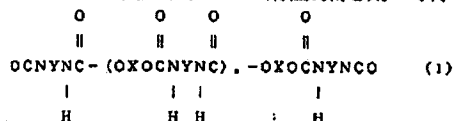
旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 コーティング剤組成物およびそれを用いて得られる合成皮革及び人工皮革

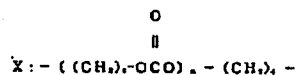
(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 ポリテトラメチレンカーボネートジオールと有機ジイソシアネートの一種または2種以上を、イソシアネート不活性の有機溶剤中で反応させて得られる一般式(1)で表される構成単位よりなるプレポリマー(A)と、該プレポリマーのイソシアネートと反応しう

る活性水素を2個有する鎖延長剤(B)とからなり、上記(A)/(B)のモル比が1を越える値で、末端の未反応イソシアネートと反応しうる活性水素を1個有する反応停止剤(C)で末端停止した熱可塑性ポリウレタンを含有するコーティング剤組成物と、このコーティング剤組成物を用いて得られた合成皮革及び人工皮革。



n=1~50の整数、m=3~40、Y:有機ジイソシアネート残基



【効果】 他のポリウレタンコーティング剤に比べ、耐加水分解性、耐オレイン酸性、耐アルコール性に優れた皮膜を与えるため、本発明のポリウレタンコーティング剤組成物を用いて得られた合成皮革や人工皮革はベトツキのない優れた手触りを与える。

1

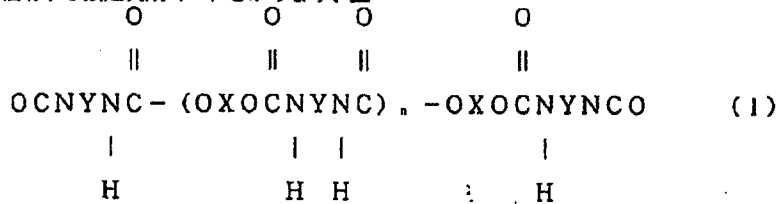
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリテトラメチレンカーボネートジオールと有機ジイソシアネートの一種または2種以上とをイソシアネート不活性の有機溶剤中で反応させて得られる一般式(1)で表される構成単位よりなるプレポリマー(A)と、該プレポリマーのイソシアネートと反応する活性水素を2個有する鎖延長剤(B)とからなり、上\*

\*記(A)/(B)のモル比が1を越える値で、上記プレポリマー(A)の末端の未反応イソシアネートと反応する活性水素を1個有する反応停止剤(C)で末端停止した、分子量3~20万で、ゲル%が5%以下の熱可塑性ポリウレタンを含有するコーティング剤組成物。

## 【化1】



$n = 1 \sim 50$  の整数

O

||

$X : - [ (\text{CH}_2)_4 - \text{OCO} ]_m - (\text{CH}_2)_4 -$

$m = 3 \sim 40$

Y : 有機ジイソシアネート残基

【請求項2】 請求項1記載の熱可塑性ポリウレタンを含有するコーティング剤組成物を塗工して得られる合成皮革。

【請求項3】 請求項1記載の熱可塑性ポリウレタンを含有するコーティング剤組成物を布帛に浸漬して得られる人工皮革。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐オレイン酸性、耐加水分解性、耐アルコール性に優れた、靴、鞆、袋物、ベルト、手袋、衣料、家具、あるいは自動車のシート等の材料として適した合成皮革、人工皮革を製造するのに適したコーティング剤、及び該コーティング剤を用いて加工した前記特性を有する合成皮革及び人工皮革に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、極細繊維を主体とする不織布にポリウレタンを主成分とするコーティング剤組成物を含浸し、極細繊維を起毛などして人工皮革を得たり、織編物の基布に前記コーティング剤組成物を塗工して合成皮革を得ることは、広く知られている。この様にして得られた合成皮革、人工皮革は、その風合い、外観等を高く評価され、前記した様な各種用途において使用されてき

※た。しかしながら、これらの製品において用いられるポリウレタンは、その殆どがポリエステルあるいはポリエーテル系ポリウレタンであるため、数々の問題が発生している。

【0003】 例えば、応接椅子や事務椅子等の家具、あるいは自動車座席シート等長期間使用されるものにおいては、ポリエステル系ポリウレタン樹脂の加水分解により、表面が粘着性を帯びベタツキが発生したり、著しいものにあつては、ポリウレタン樹脂層が、加水分解により劣化して、基材より剥離してしまう等の現象が発生し、長期間の使用には到底耐え得ない物であつた。またポリエーテル系ポリウレタンの場合は、耐加水分解性は優れているものの、耐オレイン酸性、耐アルコール性が不十分であるため、使用期間が長くなると、人の汗と一緒に皮脂の成分であるオレイン酸を吸収したり、整髪に用いるローション等に含まれるアルコールによって、ポリウレタン樹脂層が劣化して強度的に使用に耐えなくなる。

【0004】 これらの問題を解決するために、ポリカーボネート系ポリウレタンの使用が検討されている(特開昭56-63079号公報、特開昭59-100778号公報、特開昭59-100779号公報)。確かに、このポリカーボネート系ポリウレタンは耐加水分解性、

3

耐アルコール性、耐オレイン酸性等は、ポリエステル系ポリウレタンやポリエーテル系ポリウレタンに比べて向上するものの、無黄変タイプのポリウレタンではこれらの特性は発揮されず、黄変タイプポリウレタンの場合にはこれらの特性はかなり向上するものの、まだまだ不十分であり問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の欠点を克服し、実用した場合に、良好な耐オレイン酸性、耐アルコール性、耐加水分解性に優れたポリウレタンコーティング剤及び該コーティング剤を用いて上記特性を有する合成皮革、人工皮革を得ることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意検討の結果、従来のポリヘキサメチレンカーボネートジオールに変えて、ポリテトラメチレンカーボネートジオールを用いて得られたポリウレタンが、耐加水分解性、耐アルコール性、耐オレイン酸性に優れたことを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】すなわち、ポリテトラメチレンカーボネートジオールは、一般に市販されているポリヘキサメチレンカーボネートジオールの様に高分子量化が容易ではなく（特開昭63-12896号公報）、工業的に実用化されていない。そのために、ポリテトラメチレンカーボネートジオールを用いたポリウレタンに関する記述が少なく、わずかにPolymer、1992、Vol. 33、No. 7、1384~1390に報告があるが、こ\*

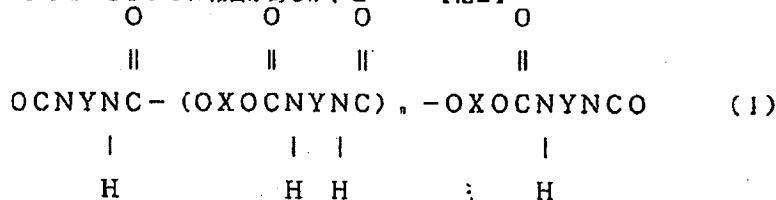
4

\*れは架橋タイプのポリウレタンに関するものであり、熱可塑性ポリウレタンについては何ら記載がなく、これらのもつ特性に関しては殆ど知られていないのが実状であった。しかるに、本出願人は、高分子量ポリテトラメチレンカーボネートジオールの工業的に有利な合成法を見出し（特願平4-258748号）、それを用いたポリウレタンの検討を行った結果、ポリテトラメチレンカーボネートジオールを用いて得られたポリウレタンが、耐加水分解性、耐アルコール性、耐オレイン酸性に優れたことを見出し、本発明をなすに至った。

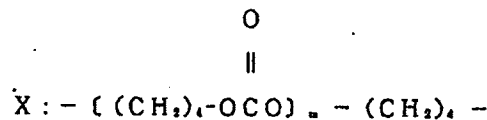
【0008】即ち、本発明は、ポリテトラメチレンカーボネートジオールと有機ジイソシアネートの一種または2種以上とをイソシアネート不活性の有機溶剤中で反応させて得られる一般式（1）で表される構成単位よりなるプレポリマー（A）と、該プレポリマーのイソシアネートと反応しうる活性水素を2個有する鎖延長剤（B）とからなり、上記（A）／（B）のモル比が1を越える値で、末端の未反応イソシアネートと反応しうる活性水素を1個有する反応停止剤（C）で末端停止した、分子量3~20万で、ゲル%が5%以下の熱可塑性ポリウレタンを含有するコーティング剤組成物であり、上記の熱可塑性ポリウレタンを含有するコーティング剤組成物を塗工して得られる合成皮革、及び上記の熱可塑性ポリウレタンを含有するコーティング剤組成物を布帛に浸漬して得られる人工皮革である。

【0009】

【化2】



$n = 1 \sim 50$  の整数



$m = 3 \sim 40$

Y：有機ジイソシアネート残基

【0010】以下、本発明を説明する。本発明に用いるポリテトラメチレンカーボネートジオールは、触媒の存在下あるいは不存在下に1，4-ブタンジオールとホス※50

※ゲン、ジアルキルカーボネート、ジアリルカーボネート、アルキレンカーボネートの中から選ばれた1種類を反応させる際に、酸性化合物を添加して得る、分子量5

5

00~10000のものである。

【0011】本発明に用いる有機ジイソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート及びその混合物(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート(NDI)、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート(TODI)、粗製TDI、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート、粗製MDI等の芳香族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、フェニレンジイソシアネート等の芳香脂環族ジイソシアネート、さらには4,4'-メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート(水添MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソフロンジイソシアネート(IPDI)、シクロヘキサンジイソシアネート(水添XDI)等の脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。

【0012】本発明に用いる鎖延長剤としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の短鎖ジオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、イソフロンジアミン等の各種ジアミン及び水等が挙げられる。

【0013】本発明に用いる末端停止剤としては、メタノール、エタノールに代表されるモノアルコール、あるいはエチルアミン、イソプロピルアミン、ジエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン等に代表されるアルキルアミン等が挙げられる。本発明に用いる有機溶剤は、イソシアネートに対し不活性な溶剤が好ましく、例えばジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン、シクロヘキサノン、トルエン等の1種または2種以上の混合物が挙げられる。

【0014】本発明のポリウレタンを製造する方法としては、ポリウレタン業界で公知のウレタン化反応の技術が用いられる。例えば、長鎖ジオールと有機ジイソシアネートをイソシアネートに対し不活性の有機溶剤中で、常温~200℃で反応させることによりNCO末端のウレタンプレポリマーを合成し、これに鎖延長剤を加えさらに常温~200℃で反応し高分子量化して目的とするポリウレタンを得るプレポリマー法である。この反応においては、当然の事ながら、必要に応じて適当量の三級アミンや錫、チタン等の有機金属塩等で代表されるウレタン化反応において公知の重合触媒を用いることも可能である。

【0015】また、本発明のポリウレタンは、分子量が3~20万が好ましく、より好ましくは4~10万であ

6

る。分子量が3万を下回ると、コーティング剤組成物の機械的物性、特に強度が充分でなくなり、20万を越えると溶液の粘度が高くなり実用的な塗工性が得られない。さらに、本発明のポリウレタンのゲル%は5%以下が好ましい。より好ましくは実質的に0であることが好ましい。ゲル%が5%を越えると溶解性が劣り、安定な粘度を有するコーティング剤組成物が得られない。

【0016】本発明の合成皮革は、図1に示すように本発明で得られる熱可塑性ポリウレタンを含有するコーティング剤組成物(以下、ポリウレタンコーティング剤組成物)を合成皮革用基材(以下、基材)上に塗布して、表皮層としたものである。本発明の合成皮革は通常の方法で製造される。例えば、基材に本発明のポリウレタンコーティング剤組成物を直接塗布するか、中間層又は接着層を介して塗布するかした後、溶剤を除去する。さらに、本発明のポリウレタンコーティング剤組成物を基材に接着剤を介して貼り合わせるか、離型材の上に塗布にされた本発明のポリウレタンコーティング剤の皮膜を接着層を介して基材に貼り合わせた後に、離型材を剥離して合成皮革としてもよい。上記の方法のうち、離型材の上に塗布された本発明のポリウレタンコーティング剤組成物の皮膜を、接着層を介して基材に貼り合わせた後に、離型材を剥離して合成皮革とする方法が、特に好ましい。

【0017】本発明の合成皮革製造に用いられる基材としては、例えば、セルロース繊維、再生セルロース繊維等の天然繊維、ポリエステル、ナイロン、ビニロン、アクリル等の合成繊維の単独、あるいは2種以上の混紡繊維の編織物が挙げられる。また、これらの基材は起毛されていても、ウレタン樹脂等が含浸されていても良い。

【0018】本発明に使用される接着剤としては、例えば本発明のポリウレタンコーティング剤組成物そのものをを用いてもよいし、あるいはそれ以外の他のポリウレタン樹脂等を用いてもよい。接着方法としては、本発明のポリウレタンコーティング剤組成物溶液を単独あるいは、これにポリイソシアネート等の硬化剤を混合したものを接着剤として用い、基材または本発明のポリウレタンコーティング剤組成物の皮膜にこれらの接着剤を塗布し貼り合わせた後に溶剤を揮発させる。また、上記の接着剤を基材または本発明のポリウレタンコーティング剤組成物の皮膜にそれぞれ塗布し、溶剤を揮発させた後に基材と組成物の皮膜とを圧着してもよい。

【0019】本発明に使用される離型材としては、例えばシリコン系離型紙、ポリプロピレン系離型紙、ポリエステルフィルムなどが挙げられる。一方、本発明の人工皮革は、上記の合成皮革のように基材の表面をポリウレタンコーティング剤組成物で覆われているものでなく、人工皮革用基材の内部にポリウレタンコーティング剤組成物を含浸させ、その固形物を上記基材中に保持しているものである。

【0020】本発明の人工皮革は、例えば布帛、特に後処理で溶解除去できるPVA繊維を一部含む極細繊維を起毛繊維とした起毛不織布を人工皮革用基材として、この基材にCMCをコーティングした後、本発明のポリウレタンコーティング剤組成物を浸漬し、乾燥させてCMC、PVA繊維を抽出することにより得られる。本発明の人工皮革の基材となる起毛布帛の起毛部分を構成する極細繊維は、素材、繊維長などは任意に選択可能であるが、繊度はスウェード調やヌバック調のシート状物の表面品位の緻密さやライティング効果を得るためには、0.5デニール以下であることが好ましい。素材としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、セルロース、キュプラ等が好ましい例である。繊維長としては、1~50mmにカットされた短繊維状のものや、100mm以上あるいは実質的に長繊維状のものなど目的に応じて使い分けられる。この様な極細繊維の製造方法としては、公知の海島繊維法、混合繊維法、直接紡糸法、メルトブロー法、スパンボンド法等を用いることが出来る。

【0021】本発明の人工皮革の基材となる起毛布帛を補強する補強シートとしては、横編ニット、トリコット等の編物、平織等の組織を持った織物などが好ましく用いられる。これらの編織物の構成原糸としてはストレート糸、仮撚加工糸などが好ましい。以上の極細繊維と編織物からなる起毛布帛を得るには、例えばランダムウェーバーやクロスレイヤーあるいは抄造法等により不織布を形成し、編織物類をまんまかに挿入するなどして積層し、ニードルパンチや高圧柱状水流などのより極細繊維同士および極細繊維と編織物類相互を交絡一体化する事により得られる。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、それによって本発明は何等限定されるものではない。以下に用いる部および%は特に記載ない限り重量部および重量%を表す。また、実施例中で用いる評価結果は、以下の評価方法で測定した結果である。

【0023】(フィルムの機械的物性)：試料(幅10mm、長さ60mm、厚み100 $\mu$ m)を用いて、以下の条件にて、JIS K-7311に準じて、機械的物性(強度)を測定する。

測定機：テンシロン引張試験機

(株)オリエンテックRTA-100

把握長：30mm

引張速度：300mm/分

測定雰囲気：25℃×65%RH

(フィルムの耐加水分解性)：上記した試料を100℃で熱水中に7日間浸漬し、分子量の保持率を下記式にて求めた。

【0024】

分子量保持率(%) = (M2/M1) × 100

M1：浸漬前のフィルムの分子量(GPCで測定)

M2：浸漬後のフィルムの分子量(GPCで測定)

(フィルムの耐アルコール性)：上記した試料をエタノール中に、室温あるいは50℃にて1週間浸漬後、機械的物性(強度)の保持率を下記式にて求めた。

【0025】

強度保持率(%) = (S2/S1) × 100

M1：浸漬前のフィルムの強度(Kg/cm<sup>2</sup>)

M2：浸漬後のフィルムの強度(Kg/cm<sup>2</sup>)

10 (フィルムの耐オレイン性)：上記した試料をオレイン酸中に室温にて1週間浸漬後、膨潤率と機械的物性(強度)の保持率を下記式にて求めた。

【0026】

膨潤率(%) = {(W2-W1)/W1} × 100

W1：浸漬前の空気中のポリマーの質量(g)

W2：浸漬後の空気中のポリマーの質量(g)

強度保持率(%) = (S2/S1) × 100

M1：浸漬前のフィルムの強度(Kg/cm<sup>2</sup>)

M2：浸漬後のフィルムの強度(Kg/cm<sup>2</sup>)

20 (合成皮革の耐加水分解性)：合成皮革の試料片を相対湿度95%、温度70℃の条件に4週間放置し、その後試料片の樹脂層をテーバー摩耗試験機にて荷重1kg、摩擦回数500回での表面摩耗程度を観察した。

【0027】(合成皮革の耐オレイン酸性)：合成皮革の試料片をオレイン酸中に、室温にて1週間浸漬後、試料片の樹脂層をテーバー摩耗試験機にて、荷重1kg、摩擦回数500回での表面摩耗程度を観察した。

(合成皮革の耐アルコール性)：合成皮革の試料片をエタノール中に、室温にて1週間浸漬後、試料片の樹脂層をテーバー摩耗試験機にて、荷重1kg、摩擦回数500回での表面摩耗程度を観察した。

30 【0028】(人工皮革の耐加水分解酸性)：人工皮革の試料片を相対湿度95%、温度70℃の条件下に10週間放置した結果生じる表面のベトツキを調べた。

(人工皮革の耐オレイン酸性)：人工皮革の試料片を、オレイン酸中に室温にて1週間浸漬後、表面のベトツキを調べた。

【0029】(人工皮革の耐アルコール性)：人工皮革の試料片を、エタノール中に室温にて1週間浸漬後、表面のベトツキを調べた。

40 (ポリウレタンの分子量測定)：得られたポリウレタンのジメチルホルムアミド(DMF)1重量%溶液を作成し、GPCを用いて、以下の条件にて、標準ポリスチレン換算の数平均分子量を求める。

【0030】カラム 昭和電工 Shodex

KD-804&DD805(2本直列)

カラムオープン 島津 CTO-6A

温度 40℃

流速 1ミリリットル/分

50 検出器 示差屈折計(島津 RID-6A)



データ処理装置 東ソー(株)製CP-8000  
(ポリウレタンのゲル%の測定): 得られたポリウレタン10gを200ミリリットルの三角フラスコに秤量し、DMF90gを加えて、50℃に温調したシェーカーにて60分間振とうした後、400メッシュの金網でろ過し、未溶解分をろ別する。ろ別した未溶解分を乾燥後、重量を測定して、下記式にてゲル%を求めた。

【0031】ゲル% =  $(X/10) \times 100$

X: 未溶解分重量(g)

【ポリテトラメチレンカーボネートジオールの合成例】  
攪拌機、温度計、分溜管を備えた3リットル反応器に、エチレンカーボネート1584g(18モル)、1,4-ブタンジオール1440g(16モル)、酢酸鉛3mgを入れ、温度が130℃、圧力が35mmHg~17mmHgで10時間反応させた。この際、分溜管の塔頂から共沸組成のエチレンカーボネートとエチレングリコールが溜出し、また真空ポンプ用のトラップには仕込のブタンジオールに対して1モル%のTHF(テトラヒドロフラン)の生成が見られた。

【0032】次に圧力を常圧に戻し、磷酸ジ(2-エチルヘキシル)を0.1g添加した後、反応温度を150℃に上げ、圧力35mmHg~17mmHgで8時間反応させた。この時も分溜管の塔頂からは共沸組成のエチレンカーボネートとエチレングリコールが溜出し、コールドトラップには、仕込みのブタンジオールに対して2モル%のTHFが生成していた。この時、反応器内には2170gのポリテトラメチレンカーボネートジオールがあり、その分子量はGPCにて測定した結果は、約400(水酸基値=280mg・KOH/g)であった。

【0033】次に分溜管を取り外し、直接排気できるようにした後、圧力を6mmHgにして1時間で未反応モノマーを分溜した。次に圧力を4mmHgにし、反応温度を190℃とし、ブタンジオールを溜出させながら7時間反応させ、分子量が2050(水酸基値=54.6mg・KOH/g)のポリテトラメチレンカーボネートジオールを1150gを得た。このとき、THFは仕込のブタンジオールに対して、1モル%生成していた。反応初期からの副生THFの全量は4モル%であった。

【0034】【ポリヘキサメチレンカーボネートジオールの合成例】攪拌機、温度計、および分溜管を備えた反応器に1,6-ヘキサンジオール1179.7部(10モル)を加え、70~80℃で金属ナトリウム1.84部(0.08モル)を攪拌下に添加した。ナトリウムが完全に反応した後、472部(8.0モル)のジエチルカーボネートを導入した。反応温度を95~100℃に上昇させるとエタノールが溜出し始めた。徐々に温度を上昇させ、約6時間で160℃とした。この間、約10%のジエチルカーボネートを含むエタノールが溜出した。その後、さらに反応器の圧力を10mmHg以下とし、強攪拌下200℃にて4時間反応させた。生成した

ポリマーは、冷却後ジクロロメタンに溶解させ、希酸で中和した後、水洗を数回繰り返し、無水硫酸ナトリウムで脱水してから溶媒を蒸留除去し、さらに2~3mmHg、140℃で数時間乾燥させた。得られたポリヘキサメチレンカーボネートジオールの分子量は2000であった。

【0035】

【実施例1】上記の合成例で得られたポリテトラメチレンカーボネートジオール(分子量2050)1025部、ジメチルフォルムアミド3470部を還流冷却器、温度計及び攪拌装置を有する反応器に入れ、充分に混合攪拌した後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)375部を添加した後、30℃で3時間反応し、NCO末端のプレポリマーを得た。1,4-ブタンジオール(1,4-BD)83.3部添加して80℃に昇温し2時間程鎖延長反応を行った後、反応停止剤としてジブチルアミン4.8部を添加してさらに100℃で2時間反応を続けた。得られたポリウレタン溶液(1)は固形分30%、ポリウレタンのゲル%は0、数平均分子量80000(東ソー(株)製、GPCにて測定)であった。

【0036】ガラス板上に、得られたポリウレタン溶液(1)を塗工し、80℃で15時間乾燥した後、減圧下で50℃で4時間乾燥して、膜厚100μmのフィルムを得た。この得られたフィルムを用いて、耐加水分解性、耐オレイン酸性、耐アルコール性を測定し、その結果を表1に示した。

【0037】

【実施例2】ジイソシアネートをトリレンジイソシアネート(TDI)に変え、ジブチル錫ジラウレート50ppmを添加して、プレポリマーの反応温度を50℃に変えた以外は、実施例1と同様にして、固形分30%、ポリウレタンのゲル%は0、数平均分子量80000のポリウレタン溶液(2)を得た。このポリウレタン溶液(2)をガラス板上に塗工し、実施例1と同様にして膜厚100μmのフィルムを得た。得られたフィルムを用いて、耐加水分解性、耐オレイン酸性、耐アルコール性を測定し、その結果を表1に示した。

【0038】

【実施例3】上記のポリテトラメチレンカーボネートジオール(分子量2050)2050部、ジメチルフォルムアミド6396部を還流冷却器、温度計及び攪拌装置を有する反応器に入れ、充分に混合攪拌した後、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルジイソシアネート)(水添MDI)524部、ジブチル錫ジラウレート20ppmを添加して、80℃で3時間反応し、NCO末端のプレポリマーを得た。イソフォロンジアミン(IPDA)158.3部添加して2時間程度、鎖延長反応を行った後、反応停止剤としてジブチルアミン8.85部を添加してさらに1時間反応を続けた。得られたポリ

ウレタン溶液(3)は固形分30%、ポリウレタンのゲル率は0、数平均分子量80000(東ソー(株)製GPCにて測定)であった。

【0039】ガラス板上に、得られたポリウレタン溶液(3)を塗工し、80℃で15時間乾燥した後、減圧下で50℃で4時間乾燥して、膜厚100μmのフィルムを得た。得られたフィルムを用いて、耐加水分解性、耐オレイン酸性、耐アルコール性を測定し、その結果を表1に示した。

【0040】

【実施例4】水添MDIをイソフォロンジイソシアネートに変えた以外は、実施例3と同様にして、固形分30%、ポリウレタンのゲル率は0、数平均分子量80000のポリウレタン溶液(4)を得た。このポリウレタン溶液(4)から、実施例1と同様にして膜厚100μmのフィルムを得て、各種物性を測定した。その結果を表1に示す。

【0041】

【比較例1】ポリテトラメチレンカーボネートジオールを上記の合成例で得られたポリヘキサメチレンカーボネートジオールに変えた以外は、実施例1と同様にして、ポリウレタン溶液(5)を得た。ガラス板上に、得られたポリウレタン溶液(5)を塗工し、80℃で15時間乾燥した後、減圧下で50℃で4時間乾燥して、膜厚100μmのフィルムを得た。得られたフィルムを用いて、耐加水分解性、耐オレイン酸性、耐アルコール性を測定し、その結果を表1に示した。

【0042】

【比較例2~4】ポリテトラメチレンカーボネートジオールを上記の合成例で得られたポリヘキサメチレンカーボネートジオールに変えた以外は、実施例2~4と同様にして、ポリウレタン溶液(6)~(8)を得た。ガラス板上に、得られたポリウレタン溶液(6)~(8)を塗工し、80℃で15時間乾燥した後、減圧下で50℃で4時間乾燥して、膜厚100μmのフィルムを得た。得られたフィルムを用いて、耐加水分解性、耐オレイン酸性、耐アルコール性を測定し、その結果を表1に示した。

【0043】

【比較例5~6】ポリテトラメチレンカーボネートジオールに変えて、ポリカプロラクトンジオール(ダイセル化学(株)製プラクセル220N)、ポリテトラメチレングリコール(三菱化成(株)PTMG-2000)を用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリウレタン溶液(9)~(10)を得た。

【0044】ガラス板上に、得られたポリウレタン溶液(9)~(10)を塗工し、80℃で15時間乾燥した後、減圧下で50℃で4時間乾燥して、膜厚100μmのフィルムを得た。得られたフィルムを用いて、耐加水分解性、耐オレイン酸性、耐アルコール性を測定し、そ

の結果を表1に示した。

【0045】

【比較例7~8】ポリテトラメチレンカーボネートジオールに変えて、ポリカプロラクトンジオール(ダイセル化学(株)製プラクセル220N)、ポリテトラメチレングリコール(三菱化成(株)PTMG-2000)を用いた以外は、実施例3と同様にして、ポリウレタン溶液(11)~(12)を得た。

【0046】ガラス板上に、得られたポリウレタン溶液(11)~(12)を塗工し、80℃で15時間乾燥した後、減圧下で50℃で4時間乾燥して、膜厚100μmのフィルムを得た。得られたフィルムを用いて、耐加水分解性、耐オレイン酸性、耐アルコール性を測定し、その結果を表1に示した。

【0047】

【実施例5】シリコンペーパー表面に、実施例1で合成したポリウレタン溶液(1)を乾燥厚みが45μmになるように塗布し、これを加熱乾燥し、ポリウレタン皮膜層とした。このポリウレタン皮膜層上にIPDI/P  
TMG-2000/N-(2-ヒドロキシエチル)プロピレンジアミン/モノエタノールアミン/ヒドラジンヒドラート=2/1/0.5/0.4/0.2よりなる主材に、水添加キシリレンジイソシアネートを架橋剤として添加したPTMG系二液型ポリウレタン接着剤を、目付け量130g/m<sup>2</sup>、厚み約118μmで塗布してポリウレタン接着層とした。この接着層に合成皮革用基材としての綿起毛布の起毛面を貼合わせ、120℃にて4分間加熱し接着剤を反応固化させた後、シリコンペーパー離型紙を剥離し、合成皮革Aを得た。得られた該合成皮革の物性を評価し、その結果を表2に示す。

【0048】

【実施例6】シリコンペーパー表面に、実施例3で合成したポリウレタン溶液(3)を乾燥厚みが45μmになるように塗布し、これを加熱乾燥し、ポリウレタン皮膜層とした。このポリウレタン皮膜層上に、実施例5で用いたPTMG系二液型ポリウレタン接着剤を、目付け量130g/m<sup>2</sup>、厚み約118μmで塗布してポリウレタン接着層とし、この接着層に合成皮革用基材としての綿起毛布の起毛面を貼合わせ、120℃にて4分間加熱し接着剤を反応固化させた後、シリコンペーパー離型紙を剥離し合成皮革Bを得た。得られた該合成皮革の物性を評価し、その結果を表2に示す。

【0049】

【比較例9】シリコンペーパー表面に、比較例1で合成したポリウレタン溶液(5)を乾燥厚みが45μmになるように塗布し、これを加熱乾燥しポリウレタン皮膜層とした。このポリウレタン皮膜層上に、実施例5で用いたPTMG系二液型ポリウレタン接着剤を、目付け量130g/m<sup>2</sup>、厚み約118μmで塗布してポリウレタン接着層とし、こ接着層面に合成皮革用基材としての綿

13

起毛布の起毛面を貼合わせ、120℃にて4分間加熱し接着剤を反応固化させた後、シリコンペーパー離型紙を剥離し合成皮革Cを得た。得られた該合成皮革の物性を評価し、その結果を表2に示す。

【0050】

【比較例10~14】比較例9と同様にして、ポリウレタン溶液(7)、(9)、(10)、(11)、(12)を用いて合成皮革D、E、F、G、Hを得て、その物性を評価した。その結果を表2に示す。

【0051】

【実施例7】直接紡糸法によって得られた0.1デニールの単糸のポリエチレンテレフタレート(以下PETと略記)繊維を3mmにカットした。一方、ポリビニルアルコール(以下PVAと略記)の1デニール、カット長3mmの短繊維を準備し、PET繊維/PVA繊維比率=70/30重量%で混合し、抄造法にて目付80g/m<sup>2</sup>のシートを得た。

【0052】このシート2枚の間に75デニール/36フィラメントのPET繊維の仮燃加工糸からなる平織組織の目付量50g/m<sup>2</sup>の織物を、サンドイッチ状に挿入し積層シートとした。この積層シートの表面及び裏面から交互に、0.2mmのオリフィスを有する多数のノズルから15Kg/cm<sup>2</sup>の圧力の噴射水流で処理し、極細繊維と織物とを十分に三次元交絡させた。

【0053】次いで、この交絡シートを乾燥後、240メッシュのエメリーペーパーを装着したベルトサンダーで表面及び裏面を起毛した。このシートの裏面の起毛面にカルボキシメチルセルロース(CMC)を厚さ0.1mmにドクターナイフでコートし乾燥した。上記の実施例3で得たポリウレタン溶液(3)の固形分をジメチルフォルムアミドで15重量%に調整し、整泡剤(東レ・ダウコーニングシリコン(株)製SF8427)を上記ポリウレタン溶液の固形分に対し10重量%添加してポ

14

リウレタン組成物の溶液を得た。

【0054】CMCをコーティングした上記交絡シートをこのポリウレタン組成物の溶液に含浸した後、20℃の水中で凝固させた後、乾燥した。その後、沸騰水中で約20分間かけて、PVA繊維およびCMCを抽出し乾燥した。こうして得たシート状物をロコ式染色機で分散染料〔住友化学工業(株)製、商品名:Sumikaron Red-SBL〕10%owfで染色し、続いてハイドロサルファイトソーダー5%owfで還元洗浄した。更に、アクリル酸エステル系の制電剤とシリコン系の脱水剤の1%水分散液にシートを含浸し、マングルで絞液後、140℃の温度に設定したピンテンタードライヤーで、3%のオーバーフィード率で5分間の滞留時間で乾燥した。

【0055】得られたシート状物Aは、スエード調の緻密な表面立毛を有し、優れたライティング効果を持ち、ベトツキのない優れた手触りを示した。その結果を表3に示す。

【0056】

20 【実施例8】実施例7と同様にして、実施例4で得たポリウレタン溶液(4)を用いてシート状物Bを得た。その手触りの結果を表3に示す。

【0057】

【比較例15】実施例7と同様にして、比較例3で得たポリウレタン溶液7を用いてシート状物Cを得た。その手触りの結果を表3に示す。

【0058】

30 【比較例16~20】実施例7と同様にして、ポリウレタン溶液(8)、(9)、(10)、(11)、(12)を用いてシート状物D、E、F、G、Hを得た。その手触りの結果を表3に示す。

【0059】

【表1】

	耐加水分解性 分子量保持率	耐オレイン酸性 強度保持率	膨潤率	耐アルコール性 強度保持率	膨潤率
実施例 1	80%	90%	5%	99%	4%
実施例 2	80%	90%	5%	98%	4%
実施例 3	99%	85%	10%	90%	10%
実施例 4	99%	85%	10%	90%	10%
比較例 1	70%	80%	15%	80%	15%
比較例 2	70%	80%	15%	80%	15%
比較例 3	98%	25%	38%	25%	17%
比較例 4	98%	23%	42%	23%	20%
比較例 5	10%	92%	9%	87%	10%
比較例 6	65%	78%	55%	99%	10%
比較例 7	8%	16%	55%	0	溶解
比較例 8	58%	0%	溶解	0	溶解

【0060】

\* \* 【表2】

17

18

	耐加水分解性	耐オレイン酸性	耐アルコール性
実施例 5	異常なし	異常なし	異常なし
実施例 6	異常なし	異常なし	異常なし
比較例 9	表面やや摩耗	表面やや摩耗	異常なし
比較例 10	異常なし	表面荒れ大	表面荒れ大
比較例 11	表面剝離	異常なし	表面やや摩耗
比較例 12	表面荒れ大	表面やや摩耗	表面やや摩耗
比較例 13	表面剝離	表面剝離	表面剝離
比較例 14	表面荒れ大	表面剝離	表面剝離

【0061】

\* \* 【表3】

	耐加水分解性	耐オレイン酸性	耐アルコール性
実施例 7	ベトツキなし	ベトツキなし	ベトツキなし
実施例 8	ベトツキなし	ベトツキなし	ベトツキなし
比較例 15	ベトツキなし	ベトツキ大	ベトツキ大
比較例 16	ベトツキなし	ベトツキ大	ベトツキ大
比較例 17	ベトツキ大	ベトツキなし	ベトツキなし
比較例 18	ベトツキあり	ベトツキ大	ベトツキなし
比較例 19	ベトツキ大	ベトツキ大	ベトツキ大
比較例 20	ベトツキあり	ベトツキ大	ベトツキ大

【0062】

※以上と、イソシアネートと反応しうる活性水素を2個以上有する鎖延長剤とをイソシアネート不活性の有機溶剤中で反応させて得られるポリウレタンコーティング剤組

【発明の効果】本発明のポリテトラメチレンカーボネートジオールと、有機ジイソシアネートの1種または2種※50

成物は、他のポリウレタンコーティング剤に比べ、耐加水分解性、耐オレイン酸性、耐アルコール性に優れた皮膜を与えるため、このポリウレタンコーティング剤を用いて得られた合成皮革及び人工皮革はベトツキのない優れた手触りのものが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の合成皮革（実施例5～6）の実施態様の拡大断面図である。

- 1 合成皮革用基材
- 2 ポリウレタン接着層
- 3 ポリウレタン皮膜層

【図1】

